

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-80204

(43)公開日 平成9年(1997)3月28日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
G 02 B 1/11			G 02 B 1/10	A
B 32 B 7/02	103		B 32 B 7/02	103
	7/12		7/12	
// B 05 D 5/06			B 05 D 5/06	

審査請求 未請求 請求項の数12 FD (全 14 頁)

(21)出願番号	特願平7-262135	(71)出願人	000002897 大日本印刷株式会社 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
(22)出願日	平成7年(1995)9月14日	(72)発明者	鈴木 裕子 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内

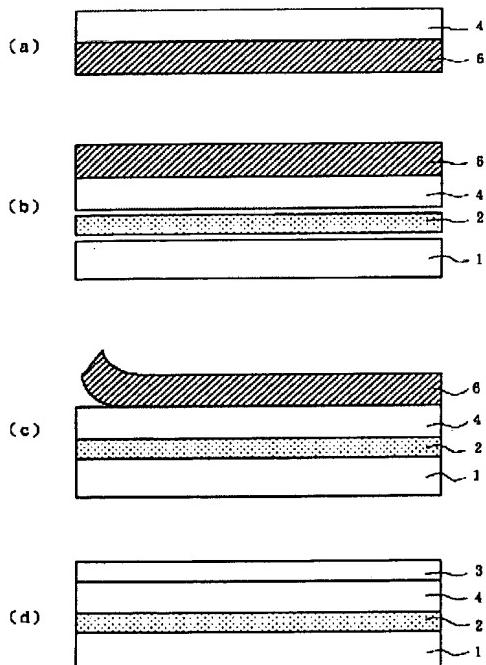
(74)代理人 弁理士 光来出 良彦

(54)【発明の名称】反射防止シート

(57)【要約】

【課題】長期間の使用においても、クラックや塗膜の脱離がなく耐久性があり、耐擦傷性がある反射防止シートを提供する。

【解決手段】離型フィルム6上に、接着剤層の屈折率以上の屈折率を有する高屈折率層4を少なくとも1層以上形成し、次いで該高屈折率層4に対しガラス転移温度(T_g)20°C以上の接着剤層2を介して透明基材フィルム1をラミネートする。接着剤層2を硬化させた後、離型フィルム6を剥離し、露出した高屈折率層4上に低屈折率層3を形成する。上記接着剤はウレタン系接着剤が好ましく、さらにウレタン系接着剤中に、イソシアネート基を有する化合物が10%以上含有されていること、或いは電離放射線硬化型樹脂が含有されていることが、 T_g 20°C以上とするために望ましい。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 後記する接着剤層の屈折率よりも低い屈折率の低屈折率層が、ガラス転移温度20°C以上の接着剤層を介して透明基材フィルムにラミネートされていることを特徴とする反射防止シート。

【請求項2】 後記する接着剤層の屈折率以上の屈折率を有する高屈折率層と該高屈折率層の屈折率よりも低い屈折率の低屈折率層からなる積層体が、ガラス転移温度20°C以上の接着剤層を介して、前記高屈折率層を内側にして透明基材フィルムにラミネートされていることを特徴とする反射防止シート。

【請求項3】 ハードコート層と、該ハードコート層上に設けられた該ハードコート層の屈折率より高い屈折率の高屈折率層と、該高屈折率層上に設けられた該高屈折率層の屈折率より低い屈折率の低屈折率層からなる積層体が、ガラス転移温度20°C以上の接着剤層を介して、前記ハードコート層側を内側にして透明基材フィルムにラミネートされていることを特徴とする反射防止シート。

【請求項4】 前記高屈折率層がハード性能を有する請求項2又は3記載の反射防止シート。

【請求項5】 前記接着剤層は、ウレタン系樹脂を主体としたものからなる請求項1、2、3又は4記載の反射防止シート。

【請求項6】 前記接着剤層は、イソシアネート基を有する化合物を10%以上含有している請求項1、2、3、4又は5記載の反射防止シート。

【請求項7】 前記接着剤層は、電離放射線硬化型樹脂を含有している請求項1、2、3、4、5又は6記載の反射防止シート。

【請求項8】 前記接着剤層に含有される電離放射線硬化型樹脂の量は、全体の10~90%である請求項7記載の反射防止シート。

【請求項9】 前記ハードコート層は、電離放射線硬化型樹脂を含んでいることを特徴とする請求項3、4、5、6、7又は8記載の反射防止シート。

【請求項10】 前記ハードコート層の屈折率は、透明基材フィルムの屈折率以上であることを特徴とする請求項3、4、5、6、7、8又は9記載の反射防止シート。

【請求項11】 前記透明基材フィルムがアルカリ処理されたトリアセチルセルロースフィルムであることを特徴とする請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9又は10記載の反射防止シート。

【請求項12】 請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9又は10記載の反射防止シートにおいて、低屈折率層の表面層が微細な凹凸となっていることを特徴とする反射防止シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

10

2

【発明の属する技術分野】本発明は、ワープロ、コンピュータ、テレビ、プラズマディスプレイパネル等の各種ディスプレイ、液晶表示装置に用いる偏光板の表面、透明プラスチック類サングラスレンズ、度付メガネレンズ、カメラ用ファインダーレンズ等の光学レンズ、各種計器のカバー、自動車、電車等の窓ガラス等の表面の反射防止に優れた反射防止シート及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】カーブミラー、バックミラー、ゴーグル、窓ガラス、パソコン・ワープロ等のディスプレイ、その他種々の商業ディスプレイ等には、ガラスやプラスチック等の透明基板が用いられており、これらの透明基板を通して物体や文字、図形の視覚情報を或いはミラーでは透明基板を通して反射層からの像を観察する場合に、これらの透明基板の表面が光で反射して内部の視覚情報が見えにくいという問題があった。

【0003】従来、光の反射防止技術には、例えば、次のような技術があった。すなわち、ガラスやプラスチック表面に反射防止塗料を塗布する方法、ガラス等の透明基板の表面に膜厚0.1μm程度のMgF₂等の極薄膜や金属蒸着膜を設ける方法、プラスチックレンズ等のプラスチック表面に電離放射線硬化型樹脂を塗工し、その上に蒸着によりSiO₂やMgF₂の膜を形成する方法、電離放射線硬化型樹脂の硬化膜上に低屈折率の塗膜を形成する方法があった。

【0004】入射光が薄膜に垂直に入射する場合に、特定の波長をλ₀とし、この波長に対する反射防止膜の屈折率をn₀、反射防止膜の厚みをh、および基板の屈折率をn_bとすると、反射防止膜が光の反射を100%防止し、光を100%透過するための条件は、次の式

(1) および式(2)の関係を満たすことが必要であることは既に知られている(サイエンスライブラリ 物理学=9「光学」70~72頁、昭和55年、株式会社サイエンス社発行)。

【0005】

【数1】

$$n_0 = \sqrt{n_b} \quad \text{式(1)}$$

40 【0006】

【数2】

$$n_0 h = \lambda_0 / 4 \quad \text{式(2)}$$

ガラスの屈折率n_b=約1.5であり、MgF₂膜の屈折率n₀=1.38、入射光の波長λ₀=5500Å

(基準)と既に知られているので、これらの値を前記式(2)に代入すると、反射防止膜の厚みhは約0.1μmが最適であると計算される。

【0007】前記式(1)によれば、光の反射を100%防止するためには、上層塗膜の屈折率がその下層塗膜の屈折率の約平方根の値になるような材料を選択すれば

50

よいことが分かる。このような原理を利用して、上層塗膜の屈折率をその下層塗膜の屈折率よりも若干低い値となるようにして、光の反射防止を行うことが従来行われていた。

【0008】透明基材フィルム上の最表面に低屈折率層を形成した従来の反射防止シートは、低屈折率層の厚みが約0.1μm前後と薄いため、形成された反射防止シートはハード性能に劣り、傷付きやすいとう問題があった。反射防止シートにハード性能を付与するために、従来、透明基材フィルム上に熱硬化型樹脂や電離放射線硬化型樹脂の塗膜を形成し、硬化させてハードコート層とし、その上に低屈折率層を形成して得ていた。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記従来のハードコート層を形成する硬化性の樹脂層は、架橋密度が大きく、塗膜の内部凝集力が高いために、透明基材フィルムであるプラスチックフィルムやシートとの密着性に乏しく、表面保護を兼ね備えた反射防止シートとして耐久性に優れているとは言いがたかった。例えば、長期間経過後の反射防止シートにおいては、ハードコート層にクラックが発生したり、或いはハードコート層の塗膜が脱落するといった問題が生じることがあった。

【0010】また、密着性に乏しいが故に塗膜が剥離しやすく、耐擦傷性に劣るという欠点があった。

【0011】また、透明基材フィルム上に、ハードコート層や、高屈折率層や、低屈折率等の各層を順次積層していく反射防止シートの製造方法は、各層を形成する毎に、塗膜の硬化操作における熱が透明基材フィルムにダメージを与えられ、最終製品の完成に悪影響が及んでいた。

【0012】また、反射防止シートの製造過程において、透明基材フィルム上に電離放射線硬化型樹脂を直接塗布して未硬化状態の塗膜とし、紫外線又は電子線照射にて硬化させてハードコート層とした場合、透明基材フィルムが紫外線又は電子線の照射のため着色されてしまう欠点があった。

【0013】そこで、本発明の目的は、反射防止シートを長期間使用しても、クラックや塗膜の脱離がなく耐久性があり、耐擦傷性があり、また反射防止シートの製造工程中に透明基材フィルムにダメージが与えられたり、また着色することがない、反射防止シートを提供することを目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】前記した問題点を解決するため、本発明のタイプIの反射防止シートは、後記する接着剤層の屈折率よりも低い屈折率の低屈折率層が、ガラス転移温度20°C以上の接着剤層を介して透明基材フィルムにラミネートされていることを特徴とする。

【0015】また、本発明のタイプIIの反射防止シート

は、後記する接着剤層の屈折率以上の屈折率を有する高屈折率層と該高屈折率層の屈折率よりも低い屈折率の低屈折率層からなる積層体が、ガラス転移温度20°C以上の接着剤層を介して、前記高屈折率層を内側にして透明基材フィルムにラミネートされていることを特徴とする。

【0016】また、本発明のタイプIIIの反射防止シートは、ハードコート層と、該ハードコート層上に設けられた該ハードコート層の屈折率より高い屈折率の高屈折率層と、該高屈折率層上に設けられた該高屈折率層の屈折率より低い屈折率の低屈折率層とからなる積層体が、ガラス転移温度20°C以上の接着剤層を介して、前記ハードコート層側を内側にして透明基材フィルムにラミネートされていることを特徴とする。

【0017】本発明の反射防止シートにおける接着剤層は、ガラス転移温度20°C以上であるので、接着剤層は密着性を有し同時に高い硬度を付与することができ、したがって、本発明の反射防止シートはハード性能を有し、クラックや塗膜の脱離がなく耐久性や、耐擦傷性が改善される。

【0018】本発明の反射防止シートにおける高屈折率層は、それ自身がハード性能を有してもよい。本発明の反射防止シートは、接着剤層、前記高屈折率層以外に、さらにハード性能を付与するためのハードコート層を設けてもよい。

【0019】本発明の反射防止シートにおいては、接着剤層にイソシアネート基を有する化合物を10%以上含有させることにより、接着剤層のガラス転移温度を20°C以上とすることができる。

【0020】本発明の反射防止シートにおいては、接着剤層に電離放射線硬化型樹脂を含有させることにより、接着剤層のガラス転移温度を20°C以上とすることができる。

【0021】本発明のタイプIの反射防止シートの製造方法は、(1)離型フィルム上に、後記する接着剤層の屈折率より低い屈折率の低屈折率層を形成し、(2)離型フィルム上に形成された層に対して、硬化後のガラス転移温度が20°C以上の接着剤を介して透明基材フィルムとラミネートし、(3)得られたラミネート物を硬化させた後、前記離型フィルムを剥離することを特徴とする。

【0022】本発明のタイプIIの反射防止シートの製造方法は、(1)離型フィルム上に、後記する高屈折率層の屈折率より低い屈折率の低屈折率層を形成し、(2)得られた低屈折率層上に、後記する接着剤層の屈折率以上の屈折率を有する高屈折率層を形成し、(3)離型フィルム上に形成された層に対して、硬化後のガラス転移温度が20°C以上の接着剤を介して透明基材フィルムとラミネートし、(4)得られたラミネート物を硬化させた後、前記離型フィルムを剥離することを特徴とする。

【0023】本発明のタイプIIの反射防止シートの別の製造方法は、(1)離型フィルム上に、後記する接着剤層の屈折率以上の屈折率を有する高屈折率層を形成し、(2)離型フィルム上に形成された層に対して、硬化後のガラス転移温度が20°C以上の接着剤を介して透明基材フィルムとラミネートし、(3)得られたラミネート物を硬化させた後、前記離型フィルムを剥離し、(4)前記透明基材フィルム上の高屈折率層上に、該高屈折率層の屈折率よりも低い屈折率の低屈折率層を形成することを特徴とする。

【0024】本発明のタイプIIIの反射防止シートの製造方法は、(1)離型フィルム上に、後記する接着剤層の屈折率よりも低い屈折率の低屈折率層を形成し、(2)得られた低屈折率層上に、後記する接着剤層の屈折率よりも高い屈折率の高屈折率層を形成し、(3)得られた高屈折率層上に、ハードコート層を形成し、(4)離型フィルム上に形成された層に対して、硬化後のガラス転移温度が20°C以上の接着剤を介して透明基材フィルムとラミネートし、(5)得られたラミネート物を硬化させた後、前記離型フィルムを剥離することを特徴とする。

【0025】本発明のタイプIIIの反射防止シートの別の製造方法は、(1)離型フィルム上に、後記する接着剤層の屈折率よりも高い屈折率の高屈折率層を形成し、(2)得られた高屈折率層上に、ハードコート層を形成し、(3)離型フィルム上に形成された層に対して、硬化後のガラス転移温度が20°C以上の接着剤を介して透明基材フィルムとラミネートし、(4)得られたラミネート物を硬化させた後、前記離型フィルムを剥離し、

(5)前記透明基材フィルム上の高屈折率層上に、該高屈折率層の屈折率よりも低い屈折率の低屈折率層を形成することを特徴とする。

【0026】上記各反射防止シートの製造方法において使用する接着剤は、ウレタン系接着剤を主体としたものであることが、後記する理由により好ましい。また、本発明で使用する接着剤は、硬化後のガラス転移温度が20°C以上であることが後記する理由により好ましい。

【0027】以下に本発明を更に詳しく説明する。

【0028】反射防止シート：図1は本発明のタイプIの反射防止シートを示し、1は透明基材フィルムであり、この透明基材フィルム1上に接着剤層2を介して、低屈折率層3が形成されている。図2は本発明のタイプIIの反射防止シートを示し、タイプIの反射防止シートにおける接着剤層2と低屈折率層3との間に、さらに高屈折率層4が設けられている。図3は本発明のタイプII Iの反射防止シートを示し、タイプIIの反射防止シートにおける接着剤層2と高屈折率層4との間に、さらにハードコート層5が設けられている。

【0029】反射防止シートの製造方法：図4は本発明

のタイプIの反射防止シートの製造方法の一例を示すプロセス図である。図4(a)は、離型フィルム6上に、低屈折率層3を形成した状態を示す。低屈折率層3の形成は真空形成法又は塗布により行う。図4(b)は、前記低屈折率層3を接着剤からなる接着剤層2を介して透明基材フィルム1とラミネートしようとする状態を示す。この接着剤層2の形成は接着剤を透明基材フィルム1側或いは低屈折率層3側に塗布により形成することができる。接着剤はそのまま或いは溶媒に溶解、分散させて使用する。図4(c)は、ラミネート物から離型フィルム6を剥離して、離型フィルム6上の塗膜を透明基材フィルム1側に転写している状態を示し、転写されたシートが本発明のタイプIの反射防止シートとなる。

【0030】図5は本発明のタイプIIの反射防止シートの一一番目の製造方法の一例を示すプロセス図である。図5(a)は、離型フィルム6上に、低屈折率層3を形成し、さらに低屈折率層3上に高屈折率層4を形成した状態を示す。図5(b)は、離型フィルム6上に前記工程で形成された各層を接着剤からなる接着剤層2を介して透明基材フィルム1とラミネートしようとする状態を示す。この接着剤層2の形成は接着剤を透明基材フィルム1側或いは高屈折率層4側に塗布して形成することができる。接着剤はそのまま或いは溶媒に溶解、分散させて使用する。図5(c)は、ラミネート物から離型フィルム6を剥離して離型フィルム6上の塗膜を透明基材フィルム1側に転写している状態を示し、転写されたシートが本発明のタイプIIの反射防止シートとなる。

【0031】図6は本発明のタイプIIの反射防止シートの二番目の製造方法の一例を示すプロセス図である。図6(a)は、離型フィルム6上に、高屈折率層4を形成した状態を示す。図6(b)は、前記高屈折率層4に対して接着剤からなる接着剤層2を介して透明基材フィルム1とラミネートしようとする状態を示す。この接着剤層2の形成は接着剤を透明基材フィルム1側或いは高屈折率層4側に塗布により形成することができる。接着剤はそのまま或いは溶媒に溶解、分散させて使用する。図6(c)は、ラミネート物から離型フィルム6を剥離して、離型フィルム6上の塗膜を透明基材フィルム1側に転写している状態を示す。図6(d)は、露出された高屈折率層4上に、さらに低屈折率層3を形成した状態を示し、本発明のタイプIIの反射防止シートとなる。

【0032】図7は本発明のタイプIIIの反射防止シートの一一番目の製造方法の一例を示すプロセス図である。図7(a)は、離型フィルム6上に、低屈折率層3を形成し、さらに低屈折率層3上に高屈折率層4を形成し、さらにその上にハードコート層5を形成した状態を示す。図7(b)は、離型フィルム6上に前記工程で形成された各層を接着剤からなる接着剤層2を介して透明基材フィルム1とラミネートしようとする状態を示す。この接着剤層2の形成は接着剤を透明基材フィルム1側或

いはハードコート層5側に塗布して形成することができる。接着剤はそのまま或いは溶媒に溶解、分散させて使用する。図7(c)は、ラミネート物から離型フィルム6を剥離して離型フィルム6上の塗膜を透明基材フィルム1側に転写している状態を示し、転写されたシートが本発明のタイプIIIの反射防止シートとなる。

【0033】図8は本発明のタイプIIIの反射防止シートの二番目の製造方法の一例を示すプロセス図である。図8(a)は、離型フィルム6上に、高屈折率層4を形成し、さらにその上にハードコート層5を形成した状態を示す。図8(b)は、離型フィルム6上に前記工程で形成された各層を接着剤からなる接着剤層2を介して透明基材フィルム1とラミネートしようとする状態を示す。この接着剤層2の形成は接着剤を透明基材フィルム1側或いはハードコート層5側に塗布により形成することができる。接着剤はそのまま或いは溶媒に溶解、分散させて使用する。図8(c)は、ラミネート物から離型フィルム6を剥離して、離型フィルム6上の塗膜を透明基材フィルム1側に転写している状態を示す。図8

(d)は、露出された高屈折率層4上に、さらに低屈折率層3を形成した状態を示し、本発明のタイプIIIの反射防止シートとなる。

【0034】上記の本発明の反射防止シートの各製造方法において、接着剤としてウレタン系の接着剤を用いた場合、ウレタン系接着剤は、溶液で塗工し、溶媒を除去した後、ラミネーションを行う時点では粘着性を示しているためラミネート直後でもある程度の接着強度を有するが、ラミネーションを行うロールを40～80°Cに加温することによってラミネート直後の接着強度をより向上させることができるので好ましい。また、反射防止シートの透明基材フィルムとハードコート層間を十分な接着強度とするには、接着剤層は乾燥厚みで0.5～2.0μm、好ましくは1～10μmであることが必要である。

【0035】離型フィルム：一般的にシート上にシリコン、フッ素、アクリルーメラミンなど離型処理を施したもの、または、未処理のものが使用される。その表面は凹凸を有していてもよく、この場合、最終製品の表面に凹凸が形成されるので、得られる反射防止シートの表面に更に防眩効果を付与することができる。

【0036】透明基材フィルム：反射防止シートに適した透明基材フィルムには、透明性のあるフィルムであればよく、例えば、トリアセチルセルロースフィルム、ジアセチルセルロースフィルム、アセテートブチレートセルロースフィルム、ポリエーテルサルホンフィルム、ポリアクリル系樹脂フィルム、ポリウレタン系樹脂フィルム、ポリエステルフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリスルホンフィルム、ポリエーテルフィルム、トリメチルベンテンフィルム、ポリエーテルケトンフィルム、(メタ)アクリロニトリルフィルム等が使用できる

もよい。

【0041】なお、このトリフルオロエチルアクリレートは单官能型であり、そのため低屈折率層の膜強度が十分ではないので、さらに多官能アクリレート、例えば、電離放射線硬化型樹脂であるジベンタエリスリトールヘキサアクリレート（略号：D P H A、4官能型）を添加することが望ましい。このD P H Aによる膜強度は添加量が多いほど高いが、低屈折率層の屈折率を低くする観点からはその添加量は少ない方がよく、1～50重量部、好ましくは5～20重量部添加することが推奨される。

【0042】高屈折率層：さらに反射防止性能を向上させるため、低屈折率層の屈折率よりも高い屈折率の高屈折率層を低屈折率層の下層に形成することが好ましい。高屈折率層の厚みは約0.1μm前後の薄膜で形成すると反射防止効果において有利である。例えば、高屈折率の金属や金属酸化物を用いることにより高屈折率層を容易に形成することができる。その成膜には真空形成法等により薄膜を形成してもよい。或いは、バインダー樹脂中に、下記に列挙する屈折率の高い微粒子を分散して用いてもよい。或いは、前記高屈折率層に使用されるバインダー樹脂自体に高屈折率成分の分子や原子を含んだ樹脂を用いてもよい。即ち、
 ①ハードコート層用樹脂に、屈折率の高い微粒子を分散させたものを用いる。
 ②ハードコート層用樹脂を構成する分子或いは原子として、屈折率の高い成分を多く導入した原子を含んだ屈折率の高い樹脂を用いる。

【0043】前記屈折率の高い超微粒子としては、例えば、ZnO（屈折率1.90）、TiO₂（屈折率2.3～2.7）、CeO₂（屈折率1.95）、Sb₂O₃（屈折率1.71）、SnO₂、ITO（屈折率1.95）、Y₂O₃（屈折率1.87）、La₂O₃（屈折率1.95）、ZrO₂（屈折率2.05）、Al₂O₃（屈折率1.63）等が挙げられる。

【0044】また、前記屈折率を向上させる成分の分子及び原子としては、芳香族環、F以外のハロゲン原子、S、N、Pの原子等が挙げられる。

【0045】ハードコート層：本発明において、「ハードコート層」或いは「ハード性を有する」とは、JIS K 5400で示される鉛筆硬度試験で、H以上の硬度を示すものをいう。

【0046】ハードコート層を構成する材料は、無機材料、有機材料問わず何でも用いることができる。無機材料をハードコート層材料とする場合には、例えば、金属酸化物を真空蒸着、イオンプレーティング、スパッタリング、（プラズマ）CVD等の公知の方法で形成することができる。或いはゾルーゲル法によって複合酸化物の膜を形成してもよい。ハードコート層材料が有機材料の場合には、バインダー樹脂には、透明性のあるものであ

と塗膜が柔らかすぎてハード性がなくなってしまうからである。

【0051】さらに、上記の電離放射線硬化型樹脂組成物を紫外線硬化型樹脂組成物とするには、この中に光重合開始剤として、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ミヒラーベンゾイルベンゾエート、 α -アミロキシムエステル、テトラメチルチウラムモノサルファイド、チオキサントン類や、光増感剤としてn-ブチルアミン、トリエチルアミン、トリーn-ブチルホスフィン等を混合して用いることができる。特に本発明では、オリゴマーとしてウレタンアクリレート、モノマーとしてジベンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等を混合するのが好ましい。

【0052】ハードコート層に、特に、屈曲性を付与するためには、電離放射線硬化型樹脂100重量部に対し溶剤乾燥型樹脂を1重量部以上100重量部以下含ませてもよい。前記溶剤乾燥型樹脂には、主として熱可塑性樹脂が用いられる。電離放射線硬化型樹脂に添加する溶剤乾燥型熱可塑性樹脂の種類は通常用いられるものが使用されるが、特に、電離放射線硬化型樹脂にポリエスチルアクリレートとポリウレタンアクリレートの混合物を使用した場合には、使用する溶剤乾燥型樹脂にはポリメタクリル酸メチルアクリレート又はポリメタクリル酸ブチルアクリレートが塗膜の硬度を高く保つことができる。しかも、この場合、主たる電離放射線硬化型樹脂との屈折率が近いので塗膜の透明性を損なわず、透明性、特に、低ヘイズ値、高透過率、また相溶性の点において有利である。

【0053】ハードコート層にバインダー樹脂として電離放射線硬化型樹脂が使用される場合には、その硬化方法は通常の電離放射線硬化型樹脂の硬化方法、即ち、電子線または紫外線の照射によって硬化することができる。例えば、電子線硬化の場合にはコックロフトワルトン型、バンデグラフ型、共振変圧型、絶縁コア変圧器型、直線型、ダイナミトロン型、高周波型等の各種電子線加速器から放出される50~1000KeV、好ましくは100~300KeVのエネルギーを有する電子線等が使用され、紫外線硬化の場合には超高压水銀灯、高圧水銀灯、低圧水銀灯、カーボンアーク、キセノンアーク、メタルハライドランプ等の光線から発する紫外線等が利用できる。

【0054】反射防止性能の向上のためには、透明基材フィルムよりもハードコート層の屈折率が高いことが好ましい。ハードコート層を高屈折率とするためには、前記高屈折率層で述べた手法により行うことができる。また、各層間の界面の反射を防止するためには、高屈折率層の屈折率をハードコート層の屈折率よりも高い屈折率とすることが好ましい。

【0055】接着剤：ハードコート層と透明基材フィルムの間に強固な着強を形成し、かつ、反射防止シートの

十分な硬度や耐久性を付与するためには、接着剤の架橋密度を上げ、層間の密着性を高め、硬度の高い接着剤層とすることが重要であり、そのためには、硬化後のガラス転移温度が20°C以上となる接着剤を用いることにより達成される。このようなガラス転移温度を持つ接着剤は、ウレタン系接着剤を挙げることができ、特に、ウレタン系接着剤中にイソシアネート基を有する化合物を10%以上含有させるか、或いは接着剤中に電離放射線硬化型樹脂を含有させることによって調製することができる。接着剤中に電離放射線硬化型樹脂を含有させることには、その電離放射線硬化型樹脂の添加量は、ラミネート時に要する初期タックが失われない範囲とすることが重要である。

【0056】このようにするためには、接着剤に含有される電離放射線硬化型樹脂の量が全体の10~90%であることが望ましく、さらに望ましくは30~70%である。その理由は、電離放射線硬化型樹脂の量が10%未満であると、架橋密度を十分に上げられず、耐久性が付与できず、ガラス転移温度も20°Cにならないからである。また、その量が90%を越えるとラミネート時のTAC性(粘性)が失われ、貼り合わせが不可となるからであり、さらに基材との層間密着性も悪くなり、所望の接着性が得られなくなるからである。

【0057】本発明で使用されるウレタン系接着剤として、例えば、湿気硬化型(1液型)、熱硬化型(2液型)等の反応硬化型ウレタン系接着剤を用いることが好ましい。即ち、湿気硬化型では、ポリイソシアネート化合物のオリゴマー、プレポリマー、熱硬化型では、ポリイソシアネート化合物のモノマー、オリゴマー、プレポリマーと、ポリオール化合物のオリゴマー、プレポリマーを混合して用いることができる。これらの反応硬化型ウレタン系接着剤を用いる場合、ラミネートの後に、室温から80°C程度の温度下でエージング処理を施すことが、反射防止シートに熱的影響を与えないために望ましい。

【0058】透明基材フィルムにOH基が含まれている場合、例えば、アルカリ処理されたトリアセチルセルロースフィルム等の場合、ウレタン系接着剤中のイソシアネート基が透明基材フィルム等とのOH基と反応し、強固な接着となる。

【0059】本発明で使用される接着剤に含有させることができるイソシアネート基を有する化合物には、トリレンジイソシアネート(TDI)、3,3'-トリレン-4,4'-イソシアネート、ジフェニルメタン4,4'-ジイソシアネート(MDI)、トリフェニルメタンp,p',p''-トリイソシアネート(T.M.)、2,4-トリレンダイマー(T.T.)、ナフタレン-1,5-ジイソシアネート、トリス(4-フェニルイソシアネート)チオホスフェート、クルド(MD1)、TDI三量体、ジシクロヘキサメタン4,4'-ジイソシア

13

ネート（HMDI）、水素添加TDI（HTDI）、メタキシリレンジイソシアネート（XDI）、ヘキサヒドロメタキシリレンジイソシアネート（HXDI）、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルプロパン-1-メチル-2-イソシアノ-4-カババメート、ポリメチレンポリフェニルイソシアネート、3, 3'-ジメトキシ4, 4'-ジフェニルジイソシアネート、ジフェニルエーテル2, 4, 1'-トリイソシアネート、m-キシリレンジイソシアネート（MXDI）、ポリメチレンポリフェニルイソシアネート（PAP）等が挙げられる。

【0060】本発明で使用される接着剤に含有させることができる電離放射線硬化型樹脂には、好ましくは、アクリレート系の官能基を有するもの、例えば、比較的低分子量のポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、アルキッド樹脂、スピロアセタール樹脂、ポリブタジエン樹脂、ポリチオールポリエン樹脂、多価アルコール等の多官能化合物の（メタ）アクリレート等のオリゴマーまたはブレボリマーおよび反応性希釈剤としてエチル（メタ）アクリレート、エチルヘキシル（メタ）アクリレート、スチレン、メチルスチレン、N-ビニルビロリドン等の単官能モノマー並びに多官能モノマー、例えば、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ヘキサンジオール（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ベンタエリスリトルトリ（メタ）アクリレート、ジベンタエリスリトルヘキサ（メタ）アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート等を比較的多量に含有するものが使用できる。

【0061】さらに、上記の電離放射線硬化型樹脂を紫外線硬化型樹脂とするには、この中に光重合開始剤として、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ミヒラーベンゾイルベンゾエート、 α -アミロキシムエステル、テトラメチルチウラムモノサルファイド、チオキサントン類や、光増感剤としてn-ブチルアミン、トリエチルアミン、トリーエーブチルホスフィン等を混合して用いることができる。特に本発明では、オリゴマーとしてウレタンアクリレート、モノマーとしてジベンタエリスリトルヘキサアクリレート等を混合するのが好ましい。

【0062】偏光板及び液晶表示装置：本発明の反射防止シートの下面には、粘着剤が塗布されていてもよく、この反射防止シートは反射防止すべき対象物、例えば、偏光素子に貼着して偏光板とすることができます。

【0063】この偏光素子には、よう素又は染料により染色し、延伸してなるポリビニルアルコールフィルム、ポリビニルホルマールフィルム、ポリビニルアセタールフィルム、エチレン-酢酸ビニル共重合体系ケン化フィルム等を用いることができる。このラミネート処理にあ

10

20

30

40

50

14

たって接着性を増すため及び静電防止のために、反射防止シートの透明基材フィルムが例えば、トリアセチルセルロースフィルムである場合には、トリアセチルセルロースフィルムにケン化処理を行う。このケン化処理はトリアセチルセルロースフィルムにハードコートを施す前または後のどちらでもよい。

【0064】図9に本発明の反射防止シートが使用された偏光板の一例を示す。図中11は反射防止性を有する本発明の反射防止シートであり、トリアセチルセルロースフィルム（略：TACフィルム、本発明でいう透明基材フィルムに相当する）7／接着剤層2／高屈折率層4／低屈折率層3からなる層構成となっている。該反射防止シート11が偏光素子8上にラミネートされており、一方、偏光素子8の他面にはTACフィルム9がラミネートされている。また偏光素子8の両面に本発明の反射防止シート11がラミネートされてもよい。

【0065】図10に本発明の反射防止シートが使用された液晶表示装置の一例を示す。液晶表示素子10上に、図9に示した偏光板、即ち、TACフィルム9／偏光素子8／反射防止シート11からなる層構成の偏光板がラミネートされており、また液晶表示素子10の他方の面には、TACフィルム9／偏光素子8／TACフィルム9からなる層構成の偏光板がラミネートされている。なお、STN型の液晶表示装置には、液晶表示素子と偏光板との間に、位相差板が挿入される。

【0066】

【実施例】

【実施例1】離型フィルムであるアクリル＝メラミン処理を施した50μmのポリエステルフィルム（MC-19：商品名、麗光（株）製）上に、ZnO超微粒子トルエン分散液（住友大阪セメント（株）製）36重量部及びカルボキシル基含有（メタ）アクリレート（三菱化学（株）製）9重量部からなる高屈折率樹脂を膜厚が7μmとなるように塗工した。

【0067】前記工程で形成した塗膜上に、320mjの紫外線照射を行った後、さらに175kv、7.5Mradで電子線照射を行い、塗膜を硬化して高屈折率層を形成した。次いで、熱硬化液型ウレタン系接着剤

〔LX660：大日本インキ（株）製〕4重量部と、KWT75：芳香族系ポリイソシアネート、大日本インキ（株）製1重量部、酢酸エチル16重量部からなる接着剤〕を、前記高屈折率層上に、接着剤を厚さ3～10μmとなるように塗工し、接着剤層を形成した。この接着剤は硬化後のTg（ガラス転移温度）が43℃であった。

【0068】次いで、接着剤層を介してTACフィルム（FT-UV-80：膜厚80μm、富士写真フィルム製）をラミネートし、40°Cで3日間以上エージングした。次いで、前記離型フィルムを剥離して、前記高屈折率層をTACフィルムに転写し、高屈折率層を形成し

た。得られた高屈折率層上に、真空蒸着法により低屈折率層である SiO_x 膜を厚さ 100 nm となるように形成し、反射防止シートを得た。得られた反射防止シートの鉛筆硬度、耐久性、密着性を下記の表 1 に、屈折率、反射率を下記の表 2 に示す。

【0069】〔実施例 2〕前記実施例 1 の反射防止シートの製造方法において、接着剤を構成する成分の組成比を下記に示すように変えた以外は、前記実施例 1 と全く同様にして本実施例 2 の反射防止シートを製造した。この接着剤は硬化後の T_g が 45 °C であった。得られた反射防止シートの鉛筆硬度、耐久性、密着性を下記の表 1 に、屈折率、反射率を下記の表 2 に示す。

【0070】熱硬化 2 液型ウレタン系接着剤

LX660 : 大日本インキ（株）製 4 重量部
KW75 : 芳香族系ポリイソシアネート、大日本インキ（株）製 3 重量部
酢酸エチル 16 重量部

〔実施例 3〕前記実施例 1 の反射防止シートの製造方法において、接着剤を熱硬化 2 液型ウレタン系接着剤に変えて、湿気硬化 1 液型ウレタン系接着剤（下記組成の接着剤）を用い、接着剤の塗工時に加湿した以外は、前記実施例 1 と全く同様にして本実施例 3 の反射防止シートを製造した。この接着剤は硬化後の T_g が 53 °C であった。得られた反射防止シートの鉛筆硬度、耐久性、密着性を下記の表 1 に、屈折率、反射率を下記の表 2 に示す。

【0071】湿気硬化 1 液型ウレタン系接着剤

A270L : ポリエステル芳香族系イソシアネート、武田薬品（株）製 5 重量部
酢酸エチル 7 重量部

〔実施例 4〕前記実施例 1 の反射防止シートの製造方法において、接着剤を熱硬化 2 液型ウレタン系接着剤に変えて、湿気硬化 1 液型ウレタン系接着剤と熱硬化 2 液型ウレタン系接着剤の混合物（下記組成の接着剤）を用いた以外は、前記実施例 1 と全く同様にして本実施例 4 の反射防止シートを製造した。この接着剤は硬化後の T_g が 45 °C であった。得られた反射防止シートの鉛筆硬度、耐久性、密着性を下記の表 1 に、屈折率、反射率を下記の表 2 に示す。

【0072】湿気硬化 1 液型ウレタン系接着剤と熱硬化 2 液型ウレタン系接着剤からなる混合接着剤

A270L : ポリエステル芳香族系イソシアネート、武田薬品（株）製 7 重量部
LX660 : 大日本インキ（株）製 4 重量部
KW75 : 芳香族系ポリイソシアネート、大日本インキ（株）製 3 重量部
酢酸エチル 20 重量部

〔実施例 5〕前記実施例 1 の反射防止シートの製造方法において、離型フィルム上に高屈折率樹脂組成物を塗布硬化させて高屈折率層を形成するまでの工程は同一とし

た。得られた高屈折率層上に、接着剤として下記組成の熱硬化 2 液型ウレタン系接着剤と電離放射線硬化型樹脂の混合物を接着剤として用い、膜厚 3 ~ 10 μm となるように塗工し、接着剤層を形成した。本実施例 5 における接着剤層の硬化後の T_g が 50 °C であった。

【0073】次いで、接着剤層を介して、TAC フィルムをラミネートし、40 °C で 3 日以上エージングした。得られたラミネート物に対して、電子線を 175 kV, 5 Mrad で照射を行い、接着剤層を硬化した。この接着剤は硬化後の T_g が 50 °C であった。次いで、前記離型フィルムを剥離して、前記高屈折率層を TAC フィルムに転写し、高屈折率層を形成した。得られた高屈折率層上に、真空蒸着法により低屈折率層である SiO_x 膜を厚さ 100 nm となるように形成し、反射防止シートを得た。得られた反射防止シートの鉛筆硬度、耐久性、密着性を下記の表 1 に、屈折率、反射率を下記の表 2 に示す。

【0074】熱硬化 2 液型ウレタン系接着剤と電離放射線硬化型樹脂ウレタン系接着剤からなる混合接着剤

LX660 : 大日本インキ製 10 重量部
KW75 : 芳香族系イソシアネート、大日本インキ（株）製 1 重量部
PPZ : ホスファゼン骨格多官能アクリレート：出光興産（株）製 11 重量部

〔実施例 6〕前記実施例 5 の反射防止シートの製造方法において、前記実施例 5 で使用した接着剤である熱硬化 2 液型ウレタン系接着剤と電離放射線硬化型樹脂の混合物中の電離放射線硬化型樹脂の種類を変更した以外は、全て前記実施例 5 と同じようにして本実施例 6 の反射防止シートを製造した。この接着剤は硬化後の T_g が 50 °C であった。得られた反射防止シートの鉛筆硬度、耐久性、密着性を下記の表 1 に、屈折率、反射率を下記の表 2 に示す。本実施例 6 で使用した接着剤の組成を下記に示す。

【0075】熱硬化 2 液型ウレタン系接着剤と電離放射線硬化型樹脂ウレタン系接着剤からなる混合接着剤

LX660 : 大日本インキ（株）製 10 重量部
KW75 : 芳香族系イソシアネート、大日本インキ（株）製 1 重量部

カルボキシル基含有（メタ）アクリレート：三菱化学（株）製 11 重量部

〔比較例 1〕前記実施例 1 の反射防止シートの製造方法において、硬化後の T_g が 16 °C である下記の組成の熱硬化 2 液型ウレタン系接着剤に変えた以外は、全て前記実施例 1 と同じようにして本比較例 1 の反射防止シートを製造した。得られた反射防止シートの鉛筆硬度、耐久性、密着性を下記の表 1 に、屈折率、反射率を下記の表 2 に示す。

【0076】熱硬化 2 液型ウレタン系接着剤

A310 : 武田薬品製（株） 4 重量部

17

A 3 : 武田薬品製(株) 1重量部

酢酸エチル 7重量部

〔比較例2〕前記実施例1の反射防止シートの製造方法において、硬化後のTgが16°Cである下記の組成の熱硬化2液型ウレタン系接着剤に変えた以外は、全て前記実施例1と同じようにして本比較例2の反射防止シートを製造した。得られた反射防止シートの鉛筆硬度、耐久性、密着性を下記の表1に、屈折率、反射率を下記の表2に示す。

【0077】熱硬化2液型ウレタン系接着剤

LX660 : 大日本インキ(株)製 12重量部

KW75 : 大日本インキ(株)製 1重量部

酢酸エチル 19重量部

18

* [比較例3] 前記実施例3の反射防止シートの製造方法において、硬化後のTgが-23°Cである下記の組成の湿気硬化1液型ウレタン系接着剤に変えた以外は、全て前記実施例3と同じようにして本比較例3の反射防止シートを製造した。得られた反射防止シートの鉛筆硬度、耐久性、密着性を下記の表1に、屈折率、反射率を下記の表2に示す。

【0078】湿気硬化1液型ウレタン系接着剤

A281 : ポリエーテル芳香族系イソシアネート、武田薬品(株)製 5重量部

酢酸エチル 7重量部

【0079】

* 【表1】

	鉛筆硬度	耐久性;A	耐久性;B	耐久性;C	密着性;A	密着性;B
実施例1	2H	1000h	1000h	500h	100/100	100/100
実施例2	2H	1000h	1000h	1000h	100/100	100/100
実施例3	2H	1000h	1000h	1000h	100/100	100/100
実施例4	2H	1000h	1000h	900h	100/100	100/100
実施例5	2H	1000h	1000h	780h	100/100	100/100
実施例6	2H	1000h	1000h	760h	100/100	100/100
比較例1	2H	650h	300h	170h	100/100	100/100
比較例2	H	24h	100h	24h	100/100	100/100
比較例3	H	24h	100h	24h	90/100	80/100

耐久性; A --- 100°C dry × 1000h の耐熱試験。

数値は、クラックを生じた時間。

耐久性; B --- 40°C × 90%RH × 1000h の耐湿熱試験。

数値は、クラックを生じた時間。

耐久性; C --- 65°C × 95%RH × 1000h の耐湿熱試験。

数値は、クラックを生じた時間。

密着性; A --- 65°C × 95%RH × 1000h の耐湿熱試験前の密着性。

密着性; B --- 65°C × 95%RH × 1000h の耐湿熱試験後の密着性。

【0080】

【表2】

	屈折率				反射率
	基材	接着剤層	高屈折率層	低屈折率層	
実施例1	1.46	1.54	1.70	1.46	1.2
実施例2		1.55			1.2
実施例3		1.54			1.2
実施例4		1.54			1.2
実施例5		1.55			1.2
実施例6		1.55			1.2
比較例1	1.46	1.53	1.70	1.46	1.2
比較例2		1.53			1.2
比較例3		1.54			1.2

【0081】上記表1によれば、接着剤層のTgが20°C以上である本発明の反射防止シートは、鉛筆硬度が高いことから耐擦傷性に優れ、また長期の保存においても塗膜の耐久性及び密着性に優れていることがわかる。

【0082】

【発明の効果】本発明の反射防止シートは、長期間の使用においても、クラックや塗膜の脱離がなく耐久性があり、耐擦傷性を有する。

【0083】また、本発明の反射防止シートは、離型フィルム上に低屈折率層及び/又は高屈折率層等の各層を形成した後に、透明基材フィルムにこれらの各層を転写しているので、反射防止シートの製造工程中に、透明基材フィルムは、加熱、電離放射線照射等によるダメージを受けたり、また着色されたりすることを防止できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のタイプIの反射防止シートを示す。

【図2】本発明のタイプIIの反射防止シートを示す。

【図3】本発明のタイプIIIの反射防止シートを示す。

【図4】本発明のタイプIの反射防止シートの製造方法の一例を示す。

【図5】本発明のタイプIIの反射防止シートの一例を示す。

* 【図6】本発明のタイプIIの反射防止シートの二番目の製造方法の一例を示すプロセス図である。

【図7】本発明のタイプIIIの反射防止シートの一例を示すプロセス図である。

【図8】本発明のタイプIIIの反射防止シートの二番目の製造方法の一例を示すプロセス図である。

【図9】本発明の反射防止シートが使用された偏光板の一例を示す。

【図10】本発明の反射防止シートが使用された液晶表示装置の一例を示す。

【符号の説明】

1 透明基材フィルム

2 接着剤層

3 低屈折率層

4 高屈折率層

5 ハードコート層

6 異型フィルム

7, 9 TACフィルム

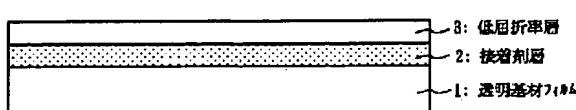
8 偏光素子

40 10 液晶表示素子

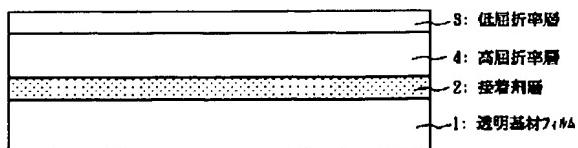
11 反射防止シート

*

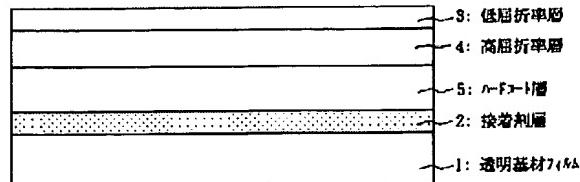
【図1】



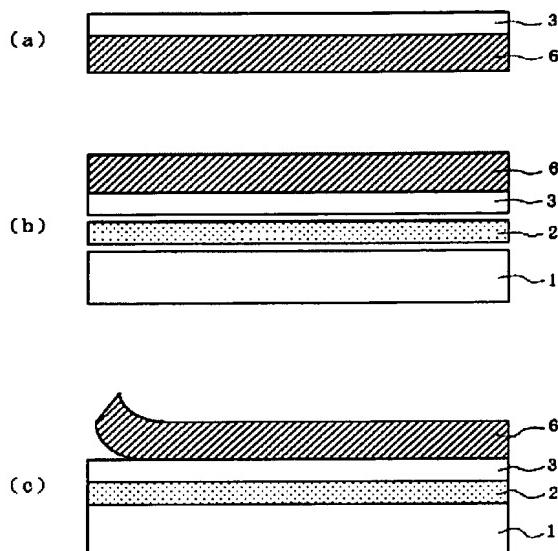
【図2】



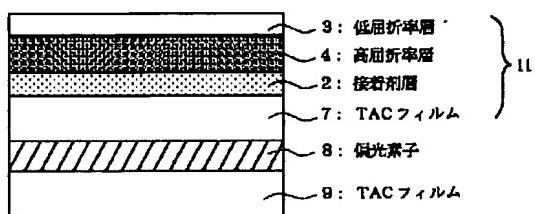
【図3】



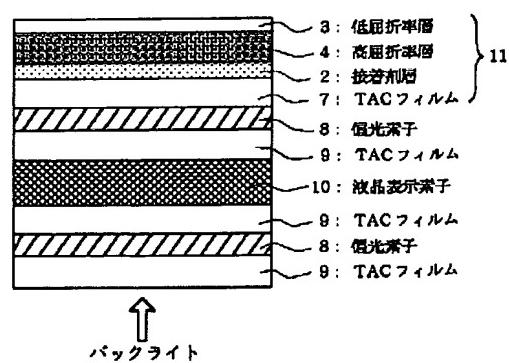
【図4】



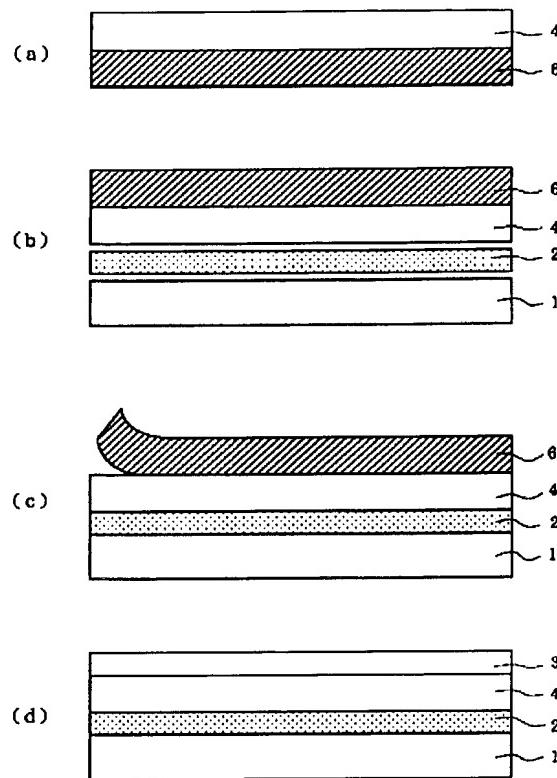
【図9】



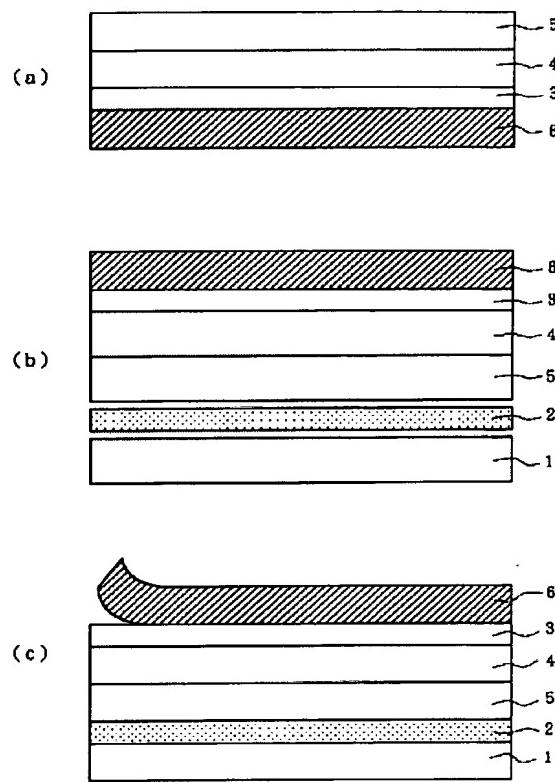
【図10】



【図6】



【図7】



【図8】

